

CARBON ISOTOPE ANALYZING INSTRUMENT

Patent Number: JP5340872
Publication date: 1993-12-24
Inventor(s): KITABAYASHI NAOTO; others: 01
Applicant(s): JAPAN RADIO CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5340872
Application Number: JP19920147534 19920608
Priority Number(s):
IPC Classification: G01N21/39; G01N21/35
EC Classification:
Equivalents: JP2876267B2

Abstract

PURPOSE: To obtain an isotopic CO₂ analyzing instrument which can analyze a light absorption spectrum for a carbon isotope.

CONSTITUTION: The title analyzing instrument is provided with a semiconductor laser-excited Tm: YAG solid-state laser 13 having an oscillation wavelength of about 2μm and a variable wavelength, piezo-electric element controlling section 15 which sweeps the oscillation frequency of the laser 13, oscillator 14 which modulates the frequency of the laser 13, and a lock-in amplifier 17 which detects light absorption characteristics in a sample cell 2 and analyzes a light absorption spectrum for isotopic CO₂.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-340872

(43) 公開日 平成5年(1993)12月24日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 21/39		7370-2 J		
21/35	Z	7370-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平4-147534

(22) 出願日 平成4年(1992)6月8日

(71) 出願人 00004330

日本無線株式会社

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号

(72) 発明者 北林 直人

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号 日本無線株式会社内

(72) 発明者 東 陽二

東京都三鷹市下連雀5丁目1番1号 日本無線株式会社内

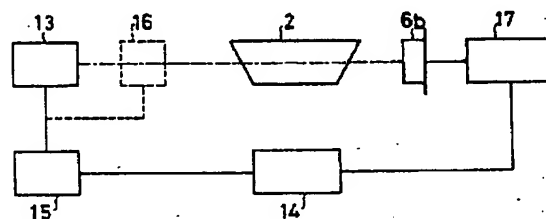
(74) 代理人 弁理士 後藤 洋介 (外2名)

(54) 【発明の名称】 炭素同位体分析装置

(57) 【要約】

【目的】 光吸収スペクトルから炭素同位体を高精度に分析するCO₂同位体分析装置を提供すること。

【構成】 発振波長が2 μm近辺であり波長可変である半導体レーザ励起Tm:YAG固体レーザ13と、固体レーザ13の発振波長を掃引する圧電素子制御部15と、固体レーザ13の周波数を変調させる発振器14と、試料セル2内の光吸収特性を検出するロックイン増幅器17とを有し、光吸収スペクトルよりCO₂同位体を分析する炭素同位体分析装置。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光吸収スペクトルより $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ を分析する炭素同位体分析装置において、
発振波長が $2\mu\text{m}$ 近辺であり波長可変である半導体レーザー励起Tm:YAG固体レーザーと、
前記固体レーザーの発振波長を掃引する手段と、
前記固体レーザーの周波数を変調させる手段と、
試料セル内の光吸収特性を検出するロックイン増幅器とを、有し、

$^{13}\text{CO}_2$ の検出に、波数 $4877.57 \pm 0.20\text{ cm}^{-1}$ のときの光吸収スペクトルを求め、

$^{12}\text{CO}_2$ の検出に、波数 $4878.29 \pm 0.20\text{ cm}^{-1}$ のときの光吸収スペクトルを求め、

前記両光吸収スペクトルの強度比に基づいて、 $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ を検出することを特徴とする炭素同位体分析装置。

【請求項2】 請求項1記載の炭素同位体分析装置において、

$^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ とのそれぞれの検出に、表1に示すスペクトルの組み合わせを用いることを特徴とする炭素同位体分析装置。

【表1】

$^{13}\text{CO}_2$ (cm^{-1})	$^{12}\text{CO}_2$ (cm^{-1})
5004.84 ± 0.20	5005.27 ± 0.20
5004.84 ± 0.20	5004.37 ± 0.20
5007.36 ± 0.20	5006.98 ± 0.20
5007.36 ± 0.20	5007.79 ± 0.20
5009.77 ± 0.20	5010.04 ± 0.20
4978.02 ± 0.20	4978.61 ± 0.20
4978.02 ± 0.20	4978.27 ± 0.20
4877.57 ± 0.20	4877.08 ± 0.20
4879.28 ± 0.20	4879.54 ± 0.20
4880.95 ± 0.20	4880.76 ± 0.20
4882.60 ± 0.20	4881.96 ± 0.20
4882.61 ± 0.20	4883.15 ± 0.20
4891.19 ± 0.20	4890.82 ± 0.20
4855.03 ± 0.20	4854.40 ± 0.20
4855.03 ± 0.20	4855.94 ± 0.20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、試料に光を照射し、その光吸収スペクトルから $^{13}\text{CO}_2$ と $^{12}\text{CO}_2$ を分析する炭素同位体分析装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭素(C)には、その質量数が12のもの(^{12}C)の他、質量数が13である安定同位体(以下 ^{13}C)や、14である放射性同位体等が存在する。

【0003】 これらの中で、 ^{13}C は、放射性同位体と違い、放射線被爆がなく取扱いが容易である。その為、医療分野に於いて、同位体比の変化をトレースすることにより診断を行う等、その利用が積極的に研究されている。

【0004】 この様な分析を行う従来の炭素同位体分析装置に、赤外域の光吸収スペクトルを利用したものがある。一般に、炭素は赤外域の光と直接共鳴しないので、二酸化炭素(CO_2)化され、二酸化炭素の同位体($^{12}\text{CO}_2$ 、 $^{13}\text{CO}_2$)のスペクトルを測定することにより、炭素同位体(^{12}C 、 ^{13}C)の分析を行っている。

【0005】 従来、 $^{12}\text{CO}_2$ 、 $^{13}\text{CO}_2$ の光吸収スペクトルを測定し、炭素同位体の分析を行う際、分散型の分光計が使用されてきた。この分光計の構成を図3に示す。

【0006】 図3において、その発光スペクトル域が赤外であり、スペクトル幅の広いランプ1をでた光は、試料セル2に導入される。そこで、光は、試料セル2の内部の試料と相互作用し、共鳴吸収される。試料セル2よりでた光は、スリット3a、ミラー4を経て、回折格子5へ入射し、分光される。

【0007】 このとき、回折格子5の角度を連続的に変え、回折格子5からの光をスリット3bを通して検知することにより、連続的な波長変化に対する光の強度変化を検出器6aで測定する。この様にして、試料の光吸収スペクトルを測定する。また、回折格子5と検出器6aの間のスリット3bの幅を変えることにより、この装置のスペクトル分解能を変えることができる。

【0008】 上述した従来の炭素同位体分析装置の分解能の限界は、使用している回折格子の溝の本数とスリットの幅とにより決まる。

【0009】 測定対象となる、二酸化炭素 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ とは、質量差の違いにより各々の光吸収スペクトルの周波数が異なる為、その光吸収強度比を求めることにより同位体比の変化をトレースすることができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、 $^{12}\text{CO}_2$ と $^{13}\text{CO}_2$ との光吸収スペクトルの微細構造(振動・回転スペクトル)は、接近しており、一部重なりあっている。また、自然の状態で $^{13}\text{CO}_2$ は、 $^{12}\text{CO}_2$ の1/100程度しか存在しておらず、光吸収強度は、 $^{12}\text{CO}_2$ の1/100程度である。

【0011】 更に、各微細構造のスペクトルは、大気中に於いて、半値全幅で、 0.1 cm^{-1} 程度のスペクトル幅を持っている。この様なスペクトルに対し、上記の分散型分光計のスペクトル分解能は、 1 cm^{-1} 程度と低い

為、上記分散型分光計によってCO₂の同位体の光吸収スペクトルを測定した結果は、¹²CO₂と¹³CO₂との両方のスペクトルが重なり、微弱な¹³CO₂のスペクトルの分離は簡単ではない。この様な測定結果は、2つのスペクトルの間でお互いに影響を及ぼし合う。また、上記の様に存在比が大きく異なる為、濃度の変化に対する吸収強度の変化が、¹²CO₂と¹³CO₂とでは異なる。即ち、¹³CO₂は、ほぼリニアな変化をするのに対し、¹²CO₂は、対数的な変化をする。従って、測定結果そのままでは、¹²CO₂と¹³CO₂との比のトレース 10
が正確に行えない。

【0012】この様な測定結果に対し、分析の際、計算による補正を行うが、精度良い同位体比の変化の測定には限度がある。また、試料中に含まれる不純物や、光路上に存在する吸収強度の強い水分(H₂O)などの光吸収スペクトルの影響も、上述の様にスペクトル分解能が低い為、無視できない。更に、極微量の同位体の変化を検出する際には、感度を上げる為、スリット3bの幅を広げる必要がある。これは、分解能の更なる低下を招く。 20

【0013】すなわち、従来の分散型分光計による炭素同位体の測定には、装置の分解能、及び、この装置で測定可能である光吸収スペクトルの組み合わせに起因する、以上の様な問題点があった。

【0014】そこで、本発明の技術的課題は、上記欠点に鑑み、光吸収スペクトルから炭素同位体を高精度に分析する炭素同位体分析装置を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、光吸収スペクトルより¹³CO₂と¹²CO₂を分析する炭素同位体分析装置において、発振波長が2μm近辺であり波長可変である半導体レーザ励起Tm:YAG固体レーザと、前記固体レーザの発振波長を掃引する手段と、前記固体レーザの周波数を変調させる手段と、試料セル内の光吸収特性を検出するロックイン増幅器とを、有し、¹³CO₂の検出に、波数4877.57±0.20cm⁻¹のときの光吸収スペクトルを求め、¹²CO₂の検出に、波数4877.27±0.20cm⁻¹のときの光吸収 30

¹³ CO ₂ (cm ⁻¹)	¹² CO ₂ (cm ⁻¹)
5004.84 ± 0.20	5005.27 ± 0.20
5004.84 ± 0.20	5004.37 ± 0.20
5007.88 ± 0.20	5006.98 ± 0.20
5007.88 ± 0.20	5007.79 ± 0.20
5009.77 ± 0.20	5010.04 ± 0.20
4978.02 ± 0.20	4978.61 ± 0.20
4978.02 ± 0.20	4978.27 ± 0.20
4877.57 ± 0.20	4877.08 ± 0.20
4879.28 ± 0.20	4879.54 ± 0.20
4880.95 ± 0.20	4880.76 ± 0.20
4882.60 ± 0.20	4881.96 ± 0.20
4882.61 ± 0.20	4883.15 ± 0.20
4891.19 ± 0.20	4890.82 ± 0.20
4855.03 ± 0.20	4854.40 ± 0.20
4855.03 ± 0.20	4855.94 ± 0.20

【0018】すなわち、本発明は、発振スペクトル幅が非常に狭く、発振波長が広範囲に可変であり、CO₂の吸収強度の強い2μmの波長帯で発振する、半導体レーザ励起Tm:YAG固体レーザを分光光源とする。

【0019】これを試料に照射し、この透過光を測定することにより、¹²CO₂と¹³CO₂との相互の影響や、H₂Oの影響を受けず、高分解能に光吸収スペクトルを測定し、炭素同位体の変化を高精度・高感度に測定するものである。

【0020】高出力の半導体レーザの普及により、半導体レーザ励起による固体レーザの研究・開発が急速に広がっている。これに伴い、従来のランプ励起では、発振しなかった発振線や液体窒素等の冷却を必要とした発振線を、バルチエ素子で冷却可能な温度や室温で、発振を 40